



## KOREAN PATENT ABSTRACTS(KR)

Document Code:A

(11) Publication No.1020020045052 (43) Publication Date. 20020619

(21) Application No.1020000074343 (22) Application Date. 20001207

(51) IPC Code:

H01M 4/36

(71) Applicant:

JUNG, DUK YOUNG  
KWON, YOUNG UK

(72) Inventor:

JANG, SEONG GYUN  
JUNG, DUK YOUNG  
KIM, BO GYEONG  
KWON, YOUNG UK

(30) Priority:

(54) Title of Invention

PREPARATION METHOD OF MANGANESE-BASED CATHODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57) Abstract:

**PURPOSE:** A method for preparing a manganese-based cathode active material for a lithium secondary battery is provided, to obtain a manganese-based cathode active material with more uniform size at a low temperature by one process.

**CONSTITUTION:** The method comprises the step of refluxing lithium salts and manganese salts in basic aqueous solution. The obtained active material is compounds represented by  $LixMnO(2-z)$  or  $LixMn(1-y)MyO(2-z)$ , wherein  $0.45 \leq x \leq 1.1$ ,  $0.01 \leq y \leq 0.5$ ,  $0 \leq z \leq 0.5$ ; and M is a transition metal selected from the group consisting of Ti, Fe, Co, Ni, Al, La, Ce and Sr or a metal of lanthanide series, or a semimetal selected from the group consisting of Si, B, Ga and Ge. Preferably the refluxing is carried out at a temperature of  $40\text{--}300$  deg.C for 5 hours or more, and the pH of the basic aqueous solution is 7–16. The obtained active material has a particle size of 10 nm to 10 micrometers and a surface area of  $0.1\text{--}5$   $m^2/g$ .

© KIPO 2003

if display of image is failed, press (F5)

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(51) Int. Cl.  
H01M 4/36

(11) 공개번호  
(43) 공개일자

특2002-0045052  
2002년06월19일

(21) 출원번호  
(22) 출원일자

10-2000-0074343  
2000년12월07일

(71) 출원인  
권영욱  
대한민국  
135-280

서울특별시 강남구 대치동 633 청실아파트 9동 301

정덕영  
대한민국  
440-746

경기 수원시 장안구 천천동 300 성균관대학교 이과대학 화학과  
권영욱

대한민국  
135-280  
서울특별시 강남구 대치동 633 청실아파트 9동 301

장성균  
대한민국  
402-808

인천광역시남구도화2동166-9밀음빌라1동201호  
김보경

대한민국  
150-800  
서울특별시영등포구당산동1가186-41

정덕영  
대한민국  
440-746

경기 수원시 장안구 천천동 300 성균관대학교 이과대학 화학과  
박해선

이철  
있음

리튬 이차 전지용 망간계 양극 활물질의 제조 방법

(74) 대리인

(77) 심사청구

(54) 출원명

**요약**

본 발명은 리튬염 및 망간염을 염기성 수용액상에서 환류반응 시키는 단계를 포함하는 리튬 이차 전지용 망간계 양극 활물질의 제조 방법에 관한 것으로서, 이 제조 방법으로 제조된 망간계 양극 활물질은 하기 화학식 1 내지 2의 화합물로부터 선택되며, 10nm 내지 10μm의 입도 및 0.1 내지 5m/g의 표면적을 갖는다.

[화학식 1]

$Li_x MnO_{2-z}$

[화학식 2]

$Li_x Mn_{1-y} M_y O_{2-z}$

(상기 식에서,  $0.45 \leq x \leq 1.1$ ,  $0.01 \leq y \leq 0.5$ ,  $0 \leq z \leq 0.5$ 이며,  $M = Ti, Fe, Co, Ni, Al, La, Ce$ , 및  $Sr$ 로 이루어지는 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 적어도 하나 이상의 금속이거나, 또는  $Si, B, Ga$  및  $Ge$ 로 이루어진 군에서 선택되는 반금속이다. 상기 식에 해당하는 물질은 주로 스핀넬 구조 ( $x \sim 0.5$ ), rhombohedral 구조 ( $x \sim 1.0$ ), orthorhombic 구조 ( $x \sim 1.0$ ), 및 층상 구조의 망간 산화물  $\delta\text{-MnO}_2$  ( $x \sim 0.0$ )로 구성된다.)

대표도

도2

영세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 제조방법에 사용되는 장치의 모식도이다.

도 2는 본 발명에 따른 환류 방법으로 다양한 리튬 이차 전지용 망간계 활물질을 합성하는 흐름도이다.

도 3a, 3b, 3c는 실시예 1, 3, 4에서 수득한 망간계 양극 활물질의 주사전자현미경 (Scanning Electronic Microscopy) 사진이다.

도 4는 실시예 1, 3, 4, 5의 방법으로 제조된 활물질의 XRD 패턴이다.

도 5 및 6은 각각 실시예 6 및 7의 방법으로 제조된 활물질의 XRD 패턴으로, 각각 스피넬 구조의  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 XRD 패턴 및 순수한 층상구조의  $\delta\text{-MnO}_2$ 의 XRD 패턴을 보여준다.

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 다양한 리튬 이차 전지용 망간계 양극 활물질의 제조 방법 및 이에 의해 제조된 양극 활물질에 관한 것으로서, 상세하게는 리튬염 및 망간염을 염기성 수용액상에서 환류반응 시키는 간단한 공정으로 저온에서 양극 활물질을 제조할 수 있는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법 및 이에 의해 제조된 양극 활물질에 관한 것이다.

리튬 이차 전지는 가역적으로 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 물질을 양극 및 음극으로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조하며, 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입/탈리 될 때의 산화, 환원 반응에 의하여 전기 에너지를 생성한다.

리튬 이차 전지의 음극 활물질로는 리튬 금속을 사용하였으나, 리튬 금속을 사용할 경우 덴드라이트 (dendrite)의 형성으로 인한 전지 단락에 의해 폭발 위험성이 있어서 리튬 금속 대신 비정질 탄소 또는 결정질 탄소 등의 탄소계 물질로 대체되어 가고 있다.

양극 활물질로는 칼코게나이드 (chalcogenide) 화합물과 금속산화물이 이 사용되고 있다. 현재는  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (스핀넬),  $\text{LiMnO}_2$  (rhombohedral),  $\text{LiMnO}_2$  (orthorhombic) 등의 복합 금속 산화물들이 연구되고 있다. 상기 양극 활물질 중  $\text{LiNiO}_2$ 는 가격도 비교적 싸며, 높은 방전용량의 전지 특성을 나타내고 있으나 합성하기가 어렵고 폭발의 위험성을 안고 있다.  $\text{LiCoO}_2$ 는 양호한 전기 전도도와 높은 전지 전압 그리고 우수한 전극 특성을 보이며, 현재 Sony사 등에서 상업화되어 시판되고 있는 대표적인 양극 활물질이나, 고가인 문제점이 있다.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (스핀넬),  $\text{LiMnO}_2$  (rhombohedral),  $\text{LiMnO}_2$  (orthorhombic) 등의 망간계 양극 활물질은 온도에 불안정하다는 단점을 가지고 있으나 값이 비교적 싸며, 환경에 대한 오염도 적어 매력이 있는 물질이다.

일반적으로 상기 복합 금속 산화물은 원료 산화물들의 혼합물을 고상 반응시켜 합성한다. 고상 반응이란 고체 상태의 원료 분말을 혼합한 후 소성하고 불밀하는 공정을 수 차례 반복하여 목적하는 화합물을 제조하는 방법이다. 예를 들면, Sony사에서는  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  활물질을  $\text{Co}(\text{OH})_2$  또는  $\text{Co}_3\text{O}_4$  등의 산화물을 사용하여 800~900°C에서 수십 시간 동안 열처리한 후, 분쇄, 일도 분별 등의 과정을 거쳐 제조하고 있다. 또한 마쓰시다에서는 2단계 연속 소결 공정을 이용하여 1단계에서는 400~580°C에서  $\text{LiOH}$ 와  $\text{Ni}$  산화물과  $\text{Co}$  산화물을 반응시켜 1차적으로 초기 산화물을 형성하였고, 2단계에서는 800°C에서 수십 시간 동안 열처리하여 완전한 결정성 물질을 합성하였다.

$\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  등의 활물질도  $\text{LiOH}$ 와 망간 산화물을 이용하여 500~800°C에서 상술한 고상 반응에 따라 합성하고 있다.

그러나 상기한 종래의 복합 금속 산화물을 제조하는 방법은 복잡한 여러 단계를 거치며, 많은 설비와 시간을 필요로 한다는 단점이 있다. 또한 기존의 복합 금속산화물에 대한 합성법은 합성 온도가 높으며, 반응물의 입자 크기가 비교적 크며 생성되는 활물질 입자 형상이나 표면 특성 등의 물리적 성질을 조절하는 것이 어렵고 산화물과 같은 한정된 출발 물질을 사용해야만 한다.

활물질의 물리적 성질은 전지의 전기 화학적 특성에 지대한 영향을 미치는 중요한 요인으로서 전지의 특성을 극대화하기 위해서는 이를 활물질들이 갖는 물리적, 화학적 성질을 임의로 조절할 수 있어야 한다. 즉, 전지에서의 특성은 합성한 활물질인 복합 금속 산화물의 물리적 성질에 의하여 상당한 영향을 받고 있는데, 고상법에 의하여 높은 온도에서 합성한 복합 금속산화물을 활물질은 초기 출발 물질의 성질에 의해서 좌우되기 때문에 물리적 성질을 변화시키기가 상당히 어렵다. 따라서 최종 합성된 복합 금속 산화물을 활물질 분말의 물리적 성질을 변화시키려고 하는 방법 및 연구가 상당히 활발히 진행되고 있다.

특히, 수용액을 이용하여 이를 활물질을 합성하게 되는 경우 시작 물질의 다양성을 기할 수 있고, 상대적으로 200~300°C 이하의 저온에서 합성 할 수 있으며, 입자의 크기를 균일하면서 작게 합성할 수 있다는 장점이 있다. 최근에는 이미 알려져 있는 수열 합성법보다 더 낮은 온도를 활용하는  $\text{LiCoO}_2$ 의 환류 합성법 (리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그의 제조 방법, 출원번호 2000-0003548호)에 대한 국내 특허가 출원되었다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

발명의 목적은 보다 다양한 출발물질과 낮은 온도에서 용액 상으로 한번의 공정을 통해 보다 균일한 크기를 갖는 다양한 리튬 이차전지용 망간계 양극 활물질의 새로운 제조 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 경제적으로 다양한 망간계 양극 활물질을 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

### 발명의 구성 및 작용

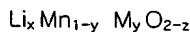
상술한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 리튬염 및 망간염을 염기성 수용액상에서 환류 반응시키는 단계를 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

이 제조 방법으로 제조된 망간계 양극 활물질은 하기 화학식 1 내지 2의 화합물로부터 선택되며, 10nm 내지 10μm의 입도 및 0.1 내지 5m'/g의 표면적을 갖는다.

#### [화학식 1]



#### [화학식 2]



(상기 식에서,  $0.45 \leq x \leq 1.1$ ,  $0.01 \leq y \leq 0.5$ ,  $0 \leq z \leq 0.5$ 이며,  $M = \text{Ti}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Al}, \text{La}, \text{Ce}$ , 및  $\text{Sr}$ 로 이루어지는 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 적어도 하나 이상의 금속이거나, 또는  $\text{Si}, \text{B}, \text{Ga}$  및  $\text{Ge}$ 로 이루어진 군에서 선택되는 반금속이다. 상기 식에 해당하는 물질은 주로 스핀넬 구조 ( $x \sim 0.5$ ), rhombohedral 구조 ( $x \sim 1.0$ ), orthorhombic 구조 ( $x \sim 1.0$ ), 및 층상 구조의 망간 산화물  $\delta\text{-MnO}_2$  ( $x \sim 0.0$ )로 구성된다.)

이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

본 발명의 제조 방법은 리튬염과 망간염 및 염기성 수용액을 환류 반응시킨 후, 환류 반응물을 건조하여 하기 화학식 1 내지 2의 화합물을 제조한다. 즉, 본 발명은 열처리 공정을 실시할 필요 없이 단지 환류 반응만으로 결정성 화합물을 제조할 수 있다.

본 발명에서 이용한 환류법 (reflux)이란 일반적으로 반응물을 반응 용기에 투입한 후, 온도를 증가시켜 반응물로부터 휘발성 용매를 휘발시키고, 이 휘발된 용매를 냉각시켜, 그 일부를 다시 상기 반응 용기에 투입하는 방법을 말한다. 즉, 이 방법은 용액 상태에서 반복하여 용매의 증발과 응축 과정의 반복 과정을 거치면서 입자를 생성, 성장시켜 화합물을 제조하는 방법이다. 이 방법은 주로, 유기 화합물을 합성에 사용되는 방법이다.

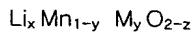
본 발명에서 환류반응은  $40\sim300^\circ\text{C}$ , 바람직하게는  $80\sim150^\circ\text{C}$ 에서 5~48시간동안 실시한다. 반응 온도가  $40^\circ\text{C}$  미만이 되면 낮은 반응 에너지로 인하여 반응이 진행되지 않는 문제점이 있다. 또한, 반응 시간이 5시간 미만일 경우에는 반응이 완결되지 않는 문제점이 있고, 48시간 동안 반응시키면 충분하므로, 더 이상 반응시킬 필요는 없다.

상기 리튬염으로는 리튬 나이트레이트, 리튬 아세테이트, 리튬 하이드록사이드 또는 리튬 카보네이트 등을 사용할 수 있으며, 상기 망간염으로는 망간 하이드록사이드, 망간 나이트레이트, 망간 아세테이트, 망간 카보네이트, 망간 클로라이드 등을 사용할 수 있다. 그러나 리튬염과 망간 염이 상술한 화합물에 한정되는 것은 아니다. 상기 염기성 수용액으로는  $\text{KOH}$  또는  $\text{NaOH}$ 의 염기성 화합물을 물에 용해하여 제조된 염기성 수용액을 사용할 수 있다. 상기 염기성 수용액은 pH 범위  $7\sim16$ 에서 가능하며, 바람직하게는 pH 13 이상 염기 수용액을 사용하는 것이 바람직하다.

#### [화학식 1]



#### [화학식 2]



(상기 식에서,  $0.45 \leq x \leq 1.1$ ,  $0.01 \leq y \leq 0.5$ ,  $0 \leq z \leq 0.5$ 이며,  $M = \text{Ti}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Al}, \text{La}, \text{Ce}$ , 및  $\text{Sr}$ 로 이루어지는 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 적어도 하나 이상의 금속이거나, 또는  $\text{Si}, \text{B}, \text{Ga}$  및  $\text{Ge}$ 로 이루어진 군에서 선택되는 반금속이다. 상기 식에 해당하는 물질은 주로 스핀넬 구조 ( $x \sim 0.5$ ), rhombohedral ( $x \sim 1.0$ ), orthorhombic ( $x \sim 1.0$ ), 및 층상 구조의 망간 산화물  $\delta\text{-MnO}_2$  ( $x \sim 0.0$ )로 구성된다.)

이하 본 발명의 바람직한 실시예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 구현예이며, 본 발명이 하기 실시예로 한정되는 것은 아니다.

#### (실시예 1)

출발 물질로  $3.776\text{g}$ 의  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 와  $4.996\text{g}$ 의  $\text{MnO}$  및  $12\text{M KOH}$  용액  $120\text{ml}$ 를 환류 장치의 라운드 플라스크에 넣은 후 핫 플레이트의 온도를  $130^\circ\text{C}$ 까지 증가시켰다. 이 온도에서 상기 혼합물을 넣은 후 48시간 동안 교반하여 환류 반응시켰다. 반응이 끝난 후 얻어진 용액을 여과, 세척하여 얻은 분말을 공기에서 건조시켜 최종  $\text{LiMnO}_2$  양극 활물질 분말을 합성하였다.

#### (실시예 2)

환류반응을  $90^\circ\text{C}$ 에서 실시한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 반응이 끝난 후 얻어진 용액을 여과하여 얻은 분말을 공기에서 건조시켜 최종  $\text{LiMnO}_2$  양극 활물질 분말을 합성하였다.

#### (실시예 3)

환류반응의 망간염을  $8.047\text{g}$ 의  $\text{MnCO}_3$ 로 실시한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 반응이 끝난 후 얻어진 용액을 여과하여 얻은 분말을 공기에서 건조시켜 최종  $\text{LiMnO}_2$  양극 활물질 분말을 합성하였다.

#### (실시예 4)

환류반응의 망간염을  $13.854\text{g}$ 의  $\text{MnCl}_2\cdot4\text{H}_2\text{O}$ 로 실시한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 반응이 끝난 후 얻어진 용액을 여과하여 얻은 분말을 공기에서 건조시켜 최종  $\text{LiMnO}_2$  양극 활물질 분말을 합성하였다.

#### (실시예 5)

환류반응의 망간염을  $17.156\text{g}$ 의 망간(II) 아세테이트 ( $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ )

로 실시한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 반응이 끝난 후 얻어진 용액을 여과하여 얻은 분말을 공기 중에서 건조시켜 최종  $\text{LiMnO}_2$  양극 활물질 분말을 합성하였다.

#### (실시예 6)

환류반응의 망간염을 망간(II) 아세테이트 ( $Mn(C_2H_3O_2)_2$ )와  $KMnO_4$ 를 각각 14.583g과 1.659g 섞어서 실시한 것을 제외하고 상기 실시에 1과 동일하게 실시하였다. 반응이 끝난 후 얻어진 용액을 여과하여 얻은 분말을 공기 중에서 건조시켜 최종  $LiMn_2O_4$  양극 활물질 분말을 합성하였다.

(실시예 7)

환류반응의 망간염을 망간(II) 아세테이트 ( $Mn(C_2H_3O_2)_2$ )와  $KMnO_4$ 를 각각 10.294g과 4.425g 섞어서 실시한 것을 제외하고 상기 실시에 1과 동일하게 실시하였다. 반응이 끝난 후 얻어진 용액을 여과하여 얻은 분말을 공기 중에서 건조시켜 최종 층상구조의  $\delta-MnO_2$  양극 활물질 분말을 합성하였다.

본 발명은 하기와 같은 첨부된 도면을 참조로 더욱 상세히 설명될 수 있다:

상기 실시에 대한 실험 모식도를 도 1에 나타내었다. 도면에서 기호들은 ① 콘덴서 (응축기), ② 테플론 라운드 플라스크, ③ 온도계, ④ 오일 베스, ⑤ 가열-교반기를 나타낸다.

상기 실시에 대한 실험 흐름도를 도 2에 나타내었는데, 본 발명에 따른 환류 방법으로 다양한 리튬 이차 전지용 망간계 활물질을 합성하는 흐름도이며, 도면에서 x, y, z 및 M은 각기 다음을 나타낸다:

$$0.45 \leq x \leq 1.1,$$

$$0.01 \leq y \leq 0.5,$$

$$0 \leq z \leq 0.50\text{이며,}$$

$M = Ti, Fe, Co, Ni, Al, La, Ce, 및 Sr$ 로 이루어지는 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 적어도 하나 이상의 금속이거나, 또는  $Si, B, Ga$  및  $Ge$ 로 이루어진 군에서 선택되는 반금속이다.

상기 실시에 1, 3, 4에서 수특한 활물질들의 주사전자현미경 (Scanning Electronic Microscopy) 사진을 각각 도 3a, 3b, 3c에 나타내었다. 제조된 활물질은 그 크기가 50~300 nm 크기의 입자로 형성되었으며 결정의 모양이 방향성을 가지고 형성되었음을 볼 수 있다.

또한 상기 실시에 1, 3, 4, 5의 방법으로 제조된 활물질의 XRD 패턴은 모두 순수한  $LiMnO_2$  (orthorhombic)의 XRD 패턴과 같았으며 이를 도 4에 나타내었다. 도 5에서는 상기 실시에 6의 방법으로 제조된 활물질의 XRD 패턴을 나타내었다. 제조된 활물질은 스피넬 구조의  $LiMn_2O_4$ 의 XRD 패턴을 보였다. 실시예 7에서 보이는 XRD 패턴을 도 6에서 나타내었다. 제조된 활물질의 XRD 패턴은 순수한 층상구조의  $\delta-MnO_2$ 의 XRD 패턴을 나타내었다.

#### 발명의 효과

상술한 바와 같이, 본 발명의 환류법을 이용하여, 복잡한 실험과정이나 공정을 거칠 필요 없이 한번의 저온 공정을 통하여 망간계 양극 활물질을 제조할 수 있다. 또한, 다양하고 값싼 원료를 사용할 수 있으며 낮은 온도에서 양극 활물질을 제조 할 수 있다. 반응 조건을 다양하게 변화시키기 용이하여  $LiMnO_2$  (orthorhombic),  $LiMn_2O_4$  (spinel), 층상구조의  $\delta-MnO_2$  등 여러 가지 양극 활물질을 동일한 방법을 활용하여 선택적으로 제조할 수 있다.

#### (57) 청구의 범위

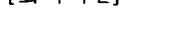
청구항 1. 리튬염 및 망간염을 염기성 수용액상에서 환류 반응시키는 단계를 포함한 다양한 리튬 이차 전지용 망간계 양극 활물질의 제조방법 청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 양극 활물질은 하기 화학식 1에서 2까지의 화합물로부터 선택되는 것인 제조 방법

[화학식 1]



[화학식 2]



(상기 식에서,  $0.45 \leq x \leq 1.1$ ,  $0.01 \leq y \leq 0.5$ ,  $0 \leq z \leq 0.50\text{이며, } M = Ti, Fe, Co, Ni, Al, La, Ce, 및 Sr$ 로 이루어지는 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 적어도 하나 이상의 금속이거나, 또는  $Si, B, Ga$  및  $Ge$ 로 이루어진 군에서 선택되는 반금속이다.)

청구항 3.

제 1 또는 2 항에 있어서, 상기 환류 반응은 40 ~ 300°C의 온도에서 5시간 이상 실시하는 것인 제조 방법

청구항 4.

제 1 또는 2 항에 있어서, 상기 염기 수용액은 pH = 7 ~ 16인 제조 방법

청구항 5.

제 1 또는 2 항에 있어서, 상기 염기성 수용액은 KOH 및 NaOH로 이루어진 군에서 선택되는 염기성 화합물을 물에 용해하여 제조된 것인 제조 방법

청구항 6.

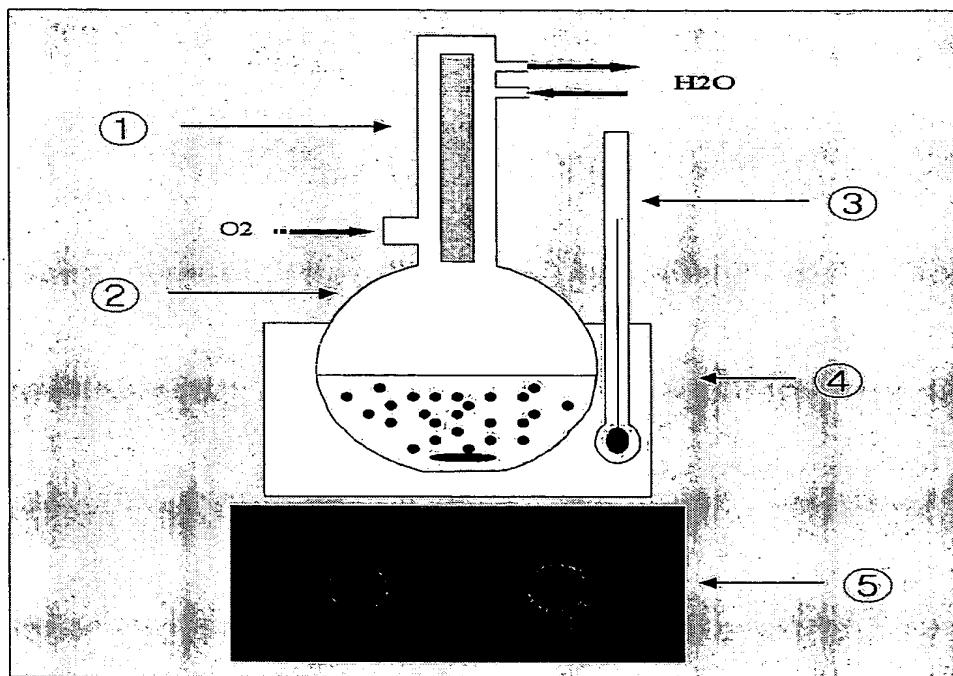
제 1 또는 2 항에 있어서, 결과된 활물질은 스피넬 구조 ( $x \sim 0.5$ ), rhombohedral ( $x \sim 1.0$ ), orthorhombic ( $x \sim 1.0$ ), 또는 층상 구조의  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> ( $x \sim 0.0$ )에 해당하는 결정 구조를 가지는 것인 제조 방법.

청구항 7.

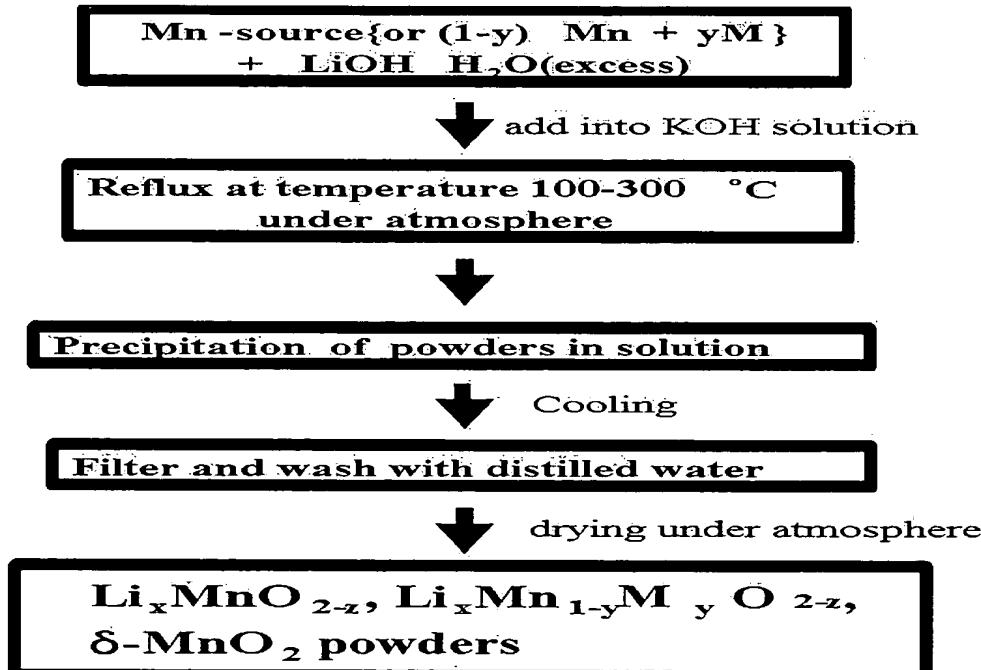
제 1 또는 2 항에 있어서, 결과된 활물질은 10nm 내지 10μm의 입도를 갖고, 0.1내지 5m<sup>2</sup>/g의 표면적을 가지는 것인 제조 방법.

도면

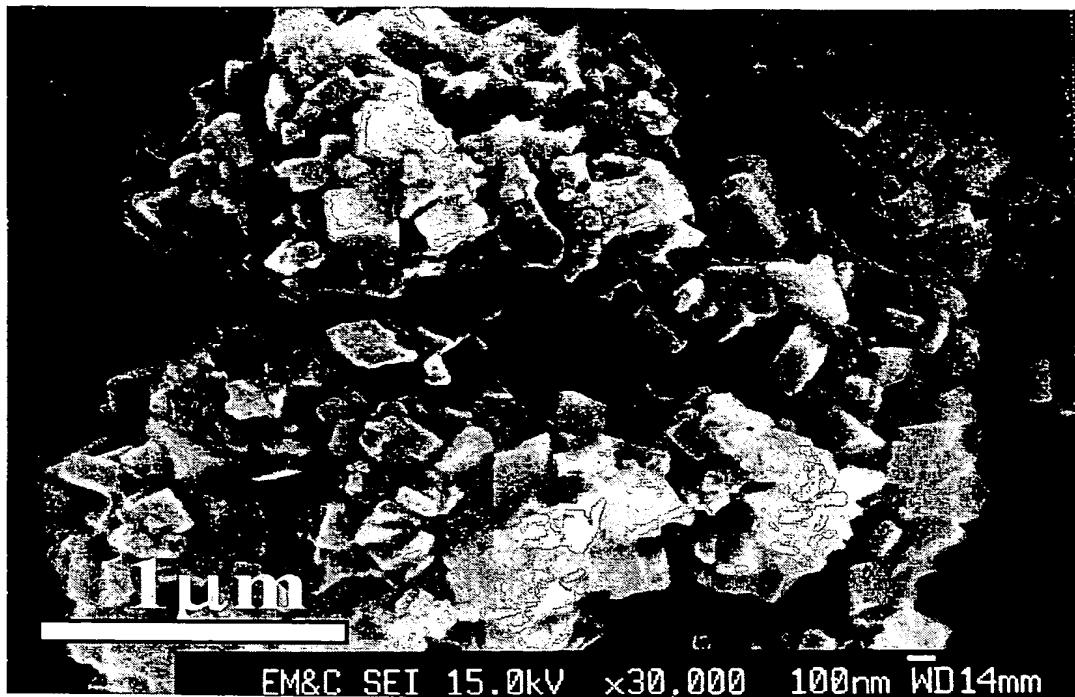
도면 1



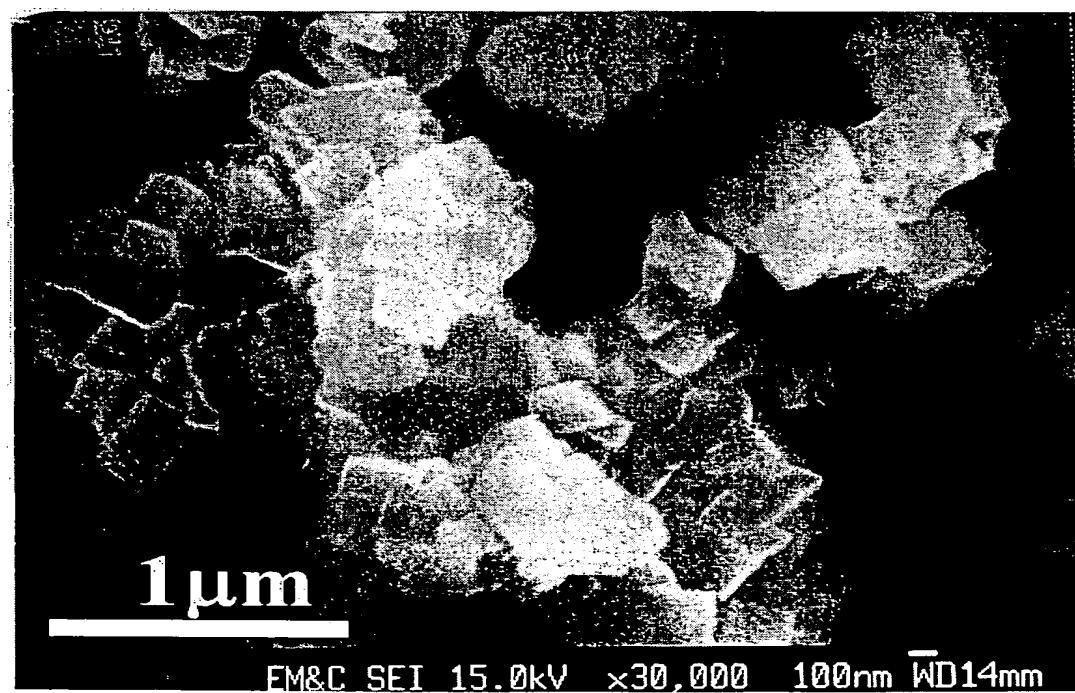
도면 2



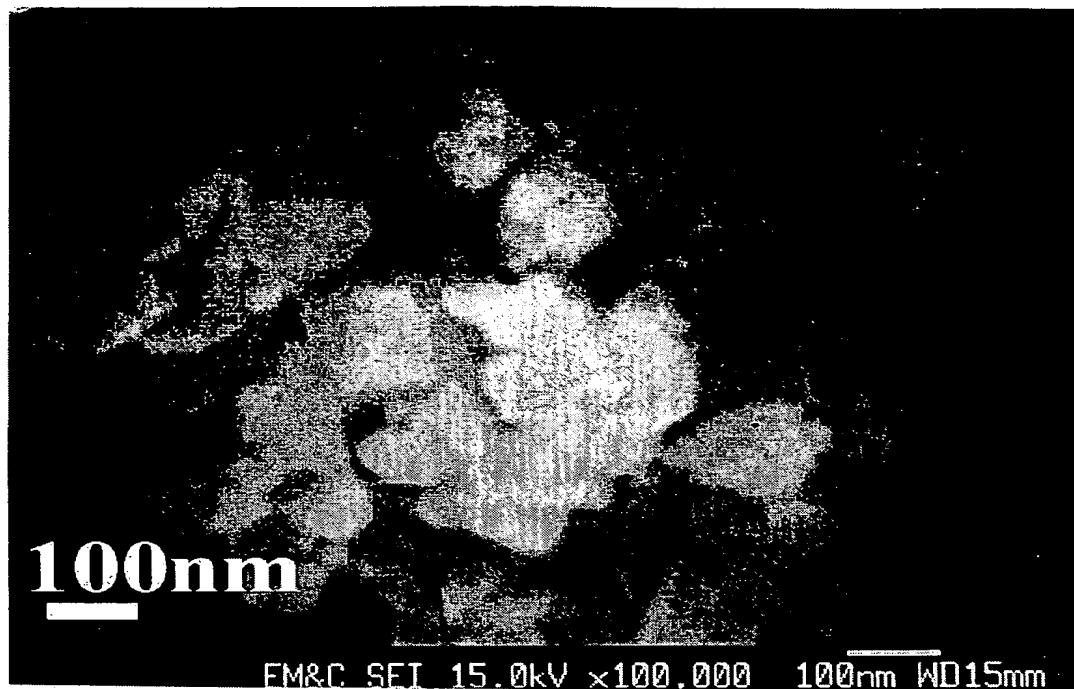
도면 3a



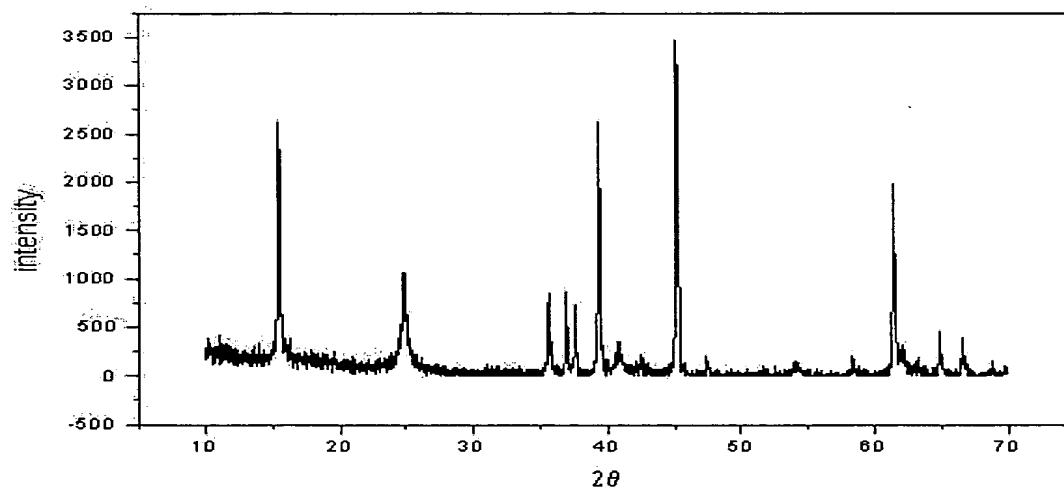
도면 3b



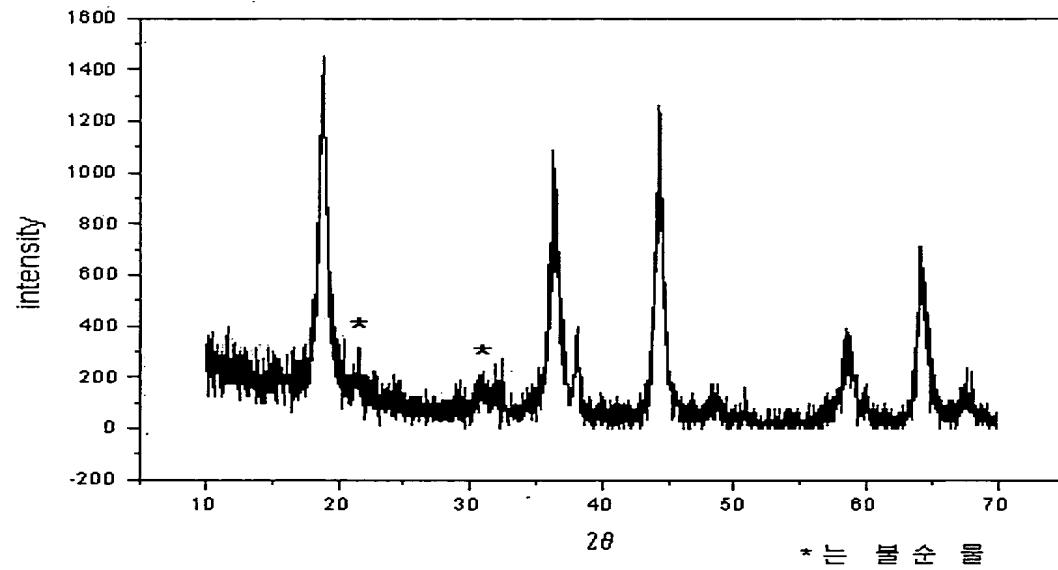
도면 3c



도면 4



도면 5



도면 6

